

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-175185

⑪ Int. Cl.³
C 07 D 301/32

識別記号

庁内整理番号
7043-4C

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月28日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 精製されたヘキサフルオロプロピレンオキシ
ド及びその重合体

アメリカ合衆国デラウェア州19
803ウイルミントン・ダコタア
ベニュー-203

⑮ 特 願 昭57-52370

⑯ 出 願 人 イー・アイ・デュポン・デ・ニ

⑰ 出 願 昭57(1982)4月1日

モアス・アンド・カンパニー

優先権主張 ⑱ 1981年4月3日 ⑲ 米国(US)
⑳ 250905

アメリカ合衆国デラウェア州ウ
イルミントン・マーケットスト
リート1007

㉑ 発 明 者 トーマス・ロバート・ダーリン
グ

㉒ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

正。

1 発明の名称

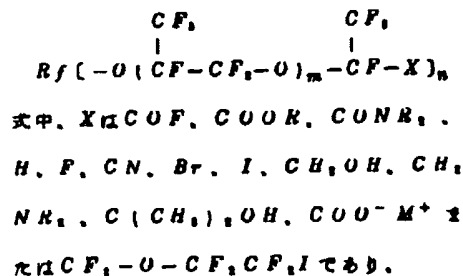
精製されたヘキサフルオロプロピレンオキ
シド及びその重合体

4. 金属水素化合物が水素化カルシウムであり且
つ金属水素化合物が水素化カリウムである特許請求
の範囲を3項記載の方法。

2 特許請求の範囲

5. 式

1. 0.1ppm未満のフッ化水素不純物、0.2
%未満の鎖フッ化物、0.01%未満のヘキサフル
オアセトン及び1ppm未満の水を含有すること
を特徴とする精製されたヘキサフルオロプロピレ
ンオキシド。



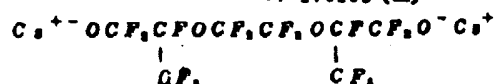
2. ヘキサフルオロプロピレンオキシドを金属
水素化合物を含有するストラップ系系に通じること
を特徴とするヘキサフルオロプロピレンオキシ
ドの精製方法。

Rは水素、アルキル、アリールまたはシクロ
アルキルであり、

3. ストラップ系が2段階系であり、第一段
階が金属水素化合物を含有し且つ第二段階が金属水
素化合物を含有する特許請求の範囲を3項記載の方

M⁺は1価、2価、3価または4価の金属イ
オンであり、

Rfは開始剤残基であり且つ1官能性または
2官能性であることができ、



n は200よりも大きな整数であり、そして

n は R_f が1官能性であるときは1であり、

R_f が2官能性である場合には2である。

のヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合体。

6. X が COF である特許請求の範囲第5項記載の重合体。

7. 0.1ppm未満のフッ化水素、0.2%未満の酸フッ化物、0.01%未満のヘキサフルオロアセトン及び1ppm未満の水を含有する精製されたヘキサフルオロプロピレンオキシドを、アルカリ金属パーフルオアルコキシド重合開始剤と反応させることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

8. 開始剤が2官能性である特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 開始剤が式

ゲン化及び脱カルボキシル化することを特徴とする、 X が F である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

10. X が COF である対応する重合体の水素含有重合体を熱分解することを特徴とする、 X が H である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

11. X が COF である対応する重合体の1価の金属鹽を活性水素含有溶媒と反応させることを特徴とする、 X が H である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

12. X が COF である場合の対応する重合体を加水分解することを特徴とする、 X が COOR であり且つ R が水素である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

13. X が CONH_2 である対応する重合体を脱水することを特徴とする、 X が CN である特許

の化合物である特許請求の範囲第5項記載の方法。

10. 反応混合物を単一相として保持する特許請求の範囲第7項記載の方法。

11. 反応混合物を単一相として保持する特許請求の範囲第8項記載の方法。

12. X が COOR 、 CONR_2 、 H 、 F 、 Br 、 I 、 CN 、 CH_2OH 、 CH_2NR_2 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 COO^-M^+ または $\text{CF}_3\text{---O---CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ である特許請求の範囲第5項記載の重合体。

13. X が COOH 、 H 、 F 、 Br 、 I 、 CN 、 COO^-M^+ または $\text{CF}_3\text{---O---CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ である特許請求の範囲第5項記載の重合体。

14. X が COF である対応する重合体を加水分解し、次いで加水分解した生成物を同時にヘ

請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

15. X が COOH である場合の対応する重合体を金属水酸化物または金属酸化物の水性分散物と混合することを特徴とする、 X が COO^-M^+ である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

16. 対応する重合体の銀鹽を臭素と反応させることを特徴とする、 X が Br である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

17. 対応する重合体の銀鹽を炭素と反応させることを特徴とする、 X が I である特許請求の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

18. 対応する酸フッ化物末端-キャップした重合体をテトラフルオロエチレン、フッ化カリウムと炭素及び塩化炭素から成る群より選ばれた化合物との混合物と反応させることを特徴とする、 X が $\text{CF}_3\text{---O---CF}_2\text{---CF}_2\text{I}$ である特許請求

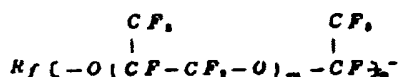
の範囲第5項記載の重合体の製造方法。

2.3 鎖延長された特許請求の範囲第5項記載の重合体

2.4 鎖延長剤がグリコール、ポリアミン、金属水酸化物を及び金属酸化物から成る群より選ばれた特許請求の範囲第2.3項記載の重合体。

2.5 カップリング部分がベンゾキサゾール、トリアジン、イソキサゾール、オキサジアゾール、シロキサン、ソウレンタン、トリウレンタン、ゾイミド、シアヌレート、ゾイミド、トリアミドから成る群より選ばれた特許請求の範囲第2.3項記載の重合体。

2.6 カップリング部分が式



式中、 R_f は開始剤残基であり且つ1官能性または2官能性であることができ、

性に応じて、高性能エラストマー、合成潤滑剤の粘度改良剤、又はかかる粘度改良剤及び高性能エラストマーを製造する際のビルディング・ブロック (building block) として有用である。

Millicom らに対して1971年8月17日に許可された米国特許第3604409号には、ヘキサフルオロプロピレンの酸化による改良されたヘキサフルオロプロピレンオキシドの改良合成方法が開示されている。しかしながら、この方法又は他の現在工業的に入手可能な方法はいずれも成る種の不純物には、未反応のヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロアセチルフルオリド、パーフルオロプロピオニフルオリド、フッ化水素、及び水が含まれる。

Arbogast に対して1968年12月19日に許可された米国特許第3412148号には、少なくとも約5500の平均分子量を有する重合

特開昭57-175165(3)

n は200よりも大きい整数であり、そして

m は R_f が1官能性であるときは1であり

且つ R_f が2官能性であるときは2である。

の重合体セグメントを結合する炭素-炭素共有結合である特許請求の範囲第2.3項記載の重合体。

3 発明の詳細を説明

本発明はヘキサフルオロプロピレンオキシドの精製方法、その方法により得られる精製された生成物、該精製されたヘキサフルオロプロピレンオキシドの単独重合方法、かかる単独重合により得られる高分子量重合体、かかる高分子量重合体の末端-カップリング方法及びかかる方法により得られる生成物；並びにかかる高分子量重合体の鎖延長方法及びかかる方法により得られる生成物に関する。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの高分子量重合体並びにその末端-カップリング及び鎖延長された誘導体は分子量及び種々の物理的性

体を与えるべきヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合のための改良方法が開示されている。

Arbogast は乾燥モノマーを用いて出発することの重要性を認め、分子ふるいの使用を提案して、重合度の悪影響を向上を達成している。しかしながら、*Arbogast* は、工業的に入手することができるヘキサフルオロプロピレンオキシドモノマー中に一般的に存在するか、または重合体の単体の間に生成する、他の重要な不純物の重要性についての認識を欠いている。

Hilli に対して1972年5月2日に許可された米国特許第3664318号には、重合度が約50に至るまでの実質的に純粋な2官能性重合体を与えるべきヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合のための別の改良方法が開示されている。しかしながら、*Arbogast* と同様、*Hilli* は工業的に入手することができるヘキサフルオロ

プロピレンオキシドモノマー中に存在するか、またはその中で生成する重要な不純物の重要性とこれらの不純物の最大重合度の限定に対する影響についての認識を欠いている。

Mooreらに対して1966年5月10日に許可された米国特許第3,250,808号には、100%に至るまでの重合度を有するヘキサフルオロプロピレンオキシドの1官能性重合体が開示されている。しかしながら、Arbogastと同様に、Mooreらもまた、重要な不純物の意義とこれらの不純物の最大重合度の限定に対する影響についての認識を欠いている。

本発明はヘキサフルオロプロピレンオキシドの精製方法及び該方法により得られる精製された生成物に関する。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合は、工業的に入手することができるヘキサフルオロプロピレンオキシド中に一般に認めら

れるような物質が含まれる。これらの酸フッ化物並びにヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合において連鎖移動剤として作用する。 H_2O の存在に対しては何らの規定もなく、またHFは従来は工業的に入手しうるヘキサフルオロプロピレンオキシド中の不純物として認められていなかったけれども、水は不純物としての酸フッ化物を急速に加水分解すると共にヘキサフルオロプロピレンモノマー自体と徐々に反応する一時的且つ反応性の不純物である。これらの反応は何れも更にフッ化水素並びに相当するフッ化炭化水素酸を生じさせる。5種の典型的なヘキサフルオロプロピレンオキシド供給源中のHF含量の定量的結果は、フッ化水素濃度が、それぞれ、100万部当り23、23、28、28及び11各量部であることを示した。

れるか、または該重合中に生成するいは市販のヘキサフルオロプロピレンオキシドの貯蔵中にすら生成する、いくつかの不純物の存在によつて抑制または禁止されることが見出された。きわめて少量のこれらの不純物の存在すら、重合が単独重合または共重合にかかわりなく、しかし特に前者において、最大重合度を効果的に制限する。

ヘキサフルオロプロピレンオキシドはヘキサフルオロプロピレンの酸化によつて製造される。典型的な供給原料は1%に至るまでのヘキサフルオロプロピレン、0.01~0.05%の二酸化炭素、0~0.01%の窒素、及び0~0.1%のHFA（ヘキサフルオロアセトン）を包含する、いくつかの微量の不純物を含有している。その上、製造上の規格は、更に少量のこれらの各不純物と共に0.2%に至るまでの他の種多な不純物を許容している。種多な不純物としては、たとえばパーフルオロアセチルフルオリド、フッ化カルボニル及びパーフルオロプロピオニル

前記のArbogastの特許は、ヘキサフルオロプロピレンオキシド供給原料からの水の除去のための分子ふるいの使用を記載しているが、フッ化水素の汚染については全く触れていない。分子ふるいは水を除くための働きをするが、同時にヘキサフルオロプロピレンオキシドを徐々にパーフルオロプロピオニルフルオリドまたはヘキサフルオロアセトンに転位させる。その上、存在する酸フッ化物は分子ふるい上の水和の水によつて容易に加水分解して、遊離酸及び追加のフッ化水素を生じさせる。遊離酸、ヘキサフルオロアセトン、パーフルオロプロピオニルフルオリド及び更に低級の酸フッ化物並びにフッ化水素の存在は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを高分子量重合体に重合させる可能性に著しく影響する。本発明のもつとも重要な一局面は、数種の重要な微量不純物が及ぼす分子量限定作用の認識とかかる微量

不純物を除去するための比較的簡単な方法の同列にある。高分子量重合体の製造に適するヘキサフルオロプロピレンオキシドモノマーは、0.1 ppm 未満のフッ化水素、0.01% 未満の酸フッ化物、0.01 未満のヘキサフルオロアセトン及び 1 ppm 未満の水しか含有しないものでなければならないということが見出された。1 ppm は水に対する検出限界を要すが、実験問題としてはフッ化水素と同じ濃度の 0.1 ppm 未満まで除去すべきであり、本発明によつて実際に 0.1 ppm 未満まで除去されるということに注目しなければならない。0.1 ppm を越える濃度で水が存在している場合には、水はモノマーあるいは重合前または重合中に存在する酸フッ化物あるいは重合中に存在するアルコキシドと反応して 0.1 ppm を越える濃度のフッ化水素を生じさせる。必要な純度のモノマーは工業的に入手しうるヘキサフルオロプロピレ

ン第一のスクラップバー及び上記のような金属水素化物を含有する第二のスクラップバー中を通じることによつて製造することが好ましい。第一段階においては水酸化カリウムが好適であるけれども、水酸化カルシウム、リチウム、ナトリウム及びマグネシウムは、すべて申し分のない働きをする。この第一段階の金属水素化物洗浄は、フッ化水素、低分子量酸フッ化物及びヘキサフルオロアセトンを効果的に除去する。第二のスクラップバー段階中に生じる水及びモノマー流中に残存する不純物は、第二の金属水素化物洗浄において効果的に除かれる。第二のスクラップバー段階において生じる水素は、精製したヘキサフルオロプロピレンオキシドモノマーの重合に悪影響を及ぼさない。

典型的な実験室規模のアルカリスクラップバーは、試薬級の水酸化カリウムペレットを詰めた、長さ約 12 インチ、直径 2.5" のガラス管から成る。

ンオキシドモノマーを、その中の不純物の量と種類に応じて変化するところであるスクラップバー系 (scrubber system) 中を通過させることによつて具合良く製造することができる。たとえば、モノマーが多量の酸フッ化物を含有していない場合には、金属水素化物、たとえば水酸化カルシウムまたは水酸化アルミニウムリチウムによるモノマーの1回のスクラップバーによつて、上記の必要条件を満足して高分子量重合体の製造に有用ならしめるために十分にフッ化水素及び水を除去することができる。水酸化カルシウムがこのスクラップバーに対する好適な金属水素化物である。

本発明の精製モノマーは、工業的に入手しうるヘキサフルオロプロピレンオキシドモノマーを、連続する2つのスクラップバー、すなわち、アルカリ金属またはアルカリ土類金属水素化物を含有す

る典型的には、試薬級のものは重量で85%の水酸化カリウムを含有しており、残部の大部分は水である。KOH スクラップバー後の流路中の典型的な実験室規模の水素化物スクラップバーは、小さなベン局 (chamber) 状の試薬級水素化物を詰めた直径約1"、長さ約10インチの小ガラス管から成る。粒度は典型的には1/8"である。モノマーは供給ポンプから、2段階圧力調節器及び流速を校正し且つ監視するためのロータメータの系列を経て直接に取出することができる。予備乾燥器としての分子ふるいを使用しないことが重要であるが、何故ならば、その使用は、モノマー流中に典型的なヘキサフルオロプロピレンオキシド供給ポンプ中に最初に存在する濃度よりも高い圧位及び加水分解物の生成を生じさせるからである。モノマーは直接にロータメータからKOH及び水酸化カルシウムスクラップバーを経て、好ましくは、直接

に重合反応器へと送ることができる。上記のようなストラッパ系中を通じるガラスの典型的な流速及び量は、それぞれ、全体で約400グラムに対して1分間当り100mlまでである。このように処理されたモノマーは、前記のような主要な不純物に類して必要な純度を有している。いうまでもなく、前記の装置の物理的な寸法は不明から逸脱することなく変更し且つ工業上使用に対して規模を拡大することができる。

精製されたヘキサフルオロプロピレンオキシドの式



式中、XはCOPであり、 R_f は開始剤残基であり、 m は200よりも大きな整数であり、 n としては1または2である。
の高分子重合体への重合は、なかでも、所望する

行なうことが好ましい。長期にわたる開始剤の貯蔵は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの高分子重合体への重合を抑制する副反応と副生成物をもたらすがそれがある。

2官能性開始剤、2官能性開始剤の製造方法、及び2官能性開始剤を用いるヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合方法は、Frisleyらに対して1966年5月10日に許可された米国特許第3252500号中に詳細に記載されているが、この特許の主題はその引用をもつて本明細書の記載に代えることができる。好適な2官能性開始剤、かかる開始剤の製造方法及びかかる2官能性開始剤を用いるヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合方法は、Billsらに対して1972年5月2日に許可された米国特許第3663155号中に開示されているが、この特許の主題もまたその引用をもつて本明細書における記載に代えることが

特開昭57-175165 (6)

重合生成物に依存して1官能性または2官能性とする。1官能性開始剤、1官能性開始剤の製造方法、及び1官能性開始剤を用いるヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合方法は、Mooreらに対して1966年5月10日に許可された米国特許第3250000号中に詳細に開示されているが、この特許の主題はその引用をもつて本明細書の記載に代えることができる。好適な1官能性開始剤、かかる開始剤の製造方法、及びかかる1官能性開始剤を用いるヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合方法は、Arbogastらに対して1968年11月19日に許可された米国特許第3412148号中に開示されており、この特許の主題もまたその引用をもつて本明細書の記載に代えることができる。何れにしても、開始剤の製造は、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合の直前に

できる。

予め形成せしめた開始剤溶液へのヘキサフルオロプロピレンオキシドの添加による重合の過程において、重合体の分子量の増大につれて重合混合物の粘度が著しく上昇するのを緩和するために、不活性有機液体希釈剤を添加することが好ましい。適当な希釈剤は、重合反応の温度において重合体に対する溶解剤であり且つ重合域中の他の成分と有害な反応を行なうことがない液体である。もつとも好適な希釈剤はヘキサフルオロプロピレン及びその2量体と3量体である。液体希釈剤を用いる場合には、モノマーと希釈剤の添加を、反応物が単一液相として保たれるように釣合わすということが、もつとも好適であり且つ参考として先に挙げた特許の主題として開示されている。このバランスは、モノマーと希釈剤の周期的な添加によつて、または適当な速度における両者の連続的な

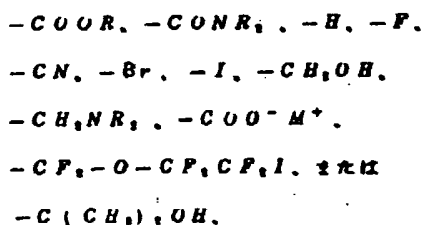
添加によつて達成することができる。第二の液相が生じることを避けるためのバランスの保持は、モノマー添加の初期段階の間において、すなわち、生成する重合体が低分子量のものであり且つ開始期に対する感度（たとえば、テトラグライム）が反応物の大部分を占める時期において特に重要である。希釈剤をあまり急速にまたはあまり大量に添加し過ぎる場合には、希釈剤が完全に反応物を溶解し得ず、分離した相を形成する。この状態は重合中の連鎖移動の増大、与えられた重合中に達成することができる最高分子量の低下、及び2官能性重合体の製造の場合には取替する重合体の官能度の低下をみちびく。

本発明の方法によつて製造することができる重合体は高分子量のもの、すなわち、数平均重合度が少なくとも約200であり且つ数平均重合度が600以上というような重合体を包含する。本発

明の方法によつて達成することができる特定の重合体（または分子量）は、モノマーの純度、開始期の量とモノマーの量の間の比率、開始期の官能度、反応混合物中の液相の数、及び反応系の完全性の保持を包含する種々の要因に關係する。

所望する特定の最終用途に依存して、本発明の高分子量重合体は末端-キヤフピング及び/または鎖延長することができる。たとえば、水素またはフッ素末端キヤフピングを用いて重合体を熱的及び加水分解的により安定ならしめることができる。他の方式の末端キヤフピングを用いて、たとえば鎖延長のような反応を更に行なわせるための活性点を与えることができる。本発明の高分子量重合体は、以下の基によつて末端-キヤフピングすることができる。すなわち、 X がCOFである場合の本発明の重合体を、COF基が下記の基1以上によつて置換されている重合体に転化させる

ことができる：



ここで、 R は水素、アルキル、アリールまたはシクロアルキルであり、そして M^+ は1価、2価、3価または4価の金属イオンである。本発明の好適な重合体は1つ以上の下記の基によつて末端-キヤフピングしてあるものを包含する： $-COOH$ 、 $-H$ 、 $-F$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-COO^-M^+$ または $-CF_3-O-CF_2CF_2I$ 。

フッ素による末端-キヤフピングは、酸フッ化物末端重合体を加水分解したのち、加水分解物を同時にフッ素化及び脱カルボキシル化することによつて達成することができるが、このような方法

は、たとえば、Millerに対して1966年8月22日に許可された米国特許第3242218号、Garishに対して1971年7月27日に許可された米国特許第3595218号、及びGarishに対して1971年1月12日に許可された米国特許第3555100号に開示されている。臭素及び溴素末端-キヤフピングは、たとえば米国特許第4085137号に開示されているように、適当なハロゲンとカルボン酸末端重合体の銀塩とのヘンスティーカー（Hunsdiecker）反応によつて達成することができる。 $-CH_2OH$ による末端-キヤフピングは、たとえば米国特許第4085137号に開示されているように、カルボン酸末端重合体と水素化リチウムアルミニウムとの反応によつて達成することができる。水素末端-キヤフピングは、酸フッ化物末端重合体の水素含有誘導体の熱分解によつて、またはSol-

めらにに対して1967年9月19日に許可された米国特許第3,342,875号に記載されているように、酸フッ化物末端重合体の1部の金属酸塩を活性水素含有溶剤と反応させることによつて達成することができる。酸基末端-キヤツピングは、酸フッ化物末端重合体の加水分解によつて達成することができ、エステル基末端キヤツピングは、酸フッ化物末端重合体をアルコールと反応させることによつて達成することができ、アミド基末端-キヤツピングは、酸フッ化物末端重合体をアンモニアまたはアミンと反応させることによつて達成することができ、アミド基末端は、たとえば米国特許第4,080,319号に開示されているように、水素化アルミニウムリチウムとの反応によつて $-CH_2NH_2$ 末端基に転化させることができ、ニトリル基末端-キヤツピングは、アミド末端キヤツプ重合体を脱水することにより達成す

ることであつて、Eversらにに対して1970年2月27日に許可された米国特許第4,142,037号、Griffinにに対して1978年7月25日に許可された米国特許第4,102,872号、Coe-loyらにに対して1979年2月20日許可された米国特許第4,140,727号、ルーグスらにに対して1972年8月1日に許可された米国特許第3,681,292号、米国特許第4,085,137号、米国特許第3,733,349号、Air Force Materials Laboratory Technical Report No AFML-TR-75-86, Part 3 (1976) (Air Force System Command, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio), Journal of Fluorine Chemistry, 第10巻, 119~129頁(1977); Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 第18/

特開昭57-175165 (8)

ることができ、 $-CF_2OCF_2CF_2I$ 末端基は、たとえば、J. Org. Chem., 33, 1889 (1968)に記載されているように、酸フッ化物末端重合体を $CF_2=CF_2$, KF 及び I_2 または ICl の混合物と反応させることによつて得ることができ、 $-C(CF_3)_2OH$ 末端基は、たとえば米国特許第4,140,727号に開示されているように、酸フッ化物末端重合体をメチルマグネシウムヘロゲン化物と反応させることによつて得ることができ、そして酸塩基末端-キヤツピングは何れも、たとえば、Hillらにに対して1972年8月3日に許可された米国特許第3,680,315号に記載されているように、酸末端-キヤツプした重合体を金属水酸化物または金属酸化物の水性分散物と混合することによつて達成することができる。

本発明の高分子重合体の鎖延長もまた開まし

17巻, 73~82頁(1971); Rubber Age, 1969年8月, 43~50頁; 及び Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition, 第18巻, 135~139頁(1980)に開示されているものを含む。通常の方法によつて達成することができる。本発明の高分子重合体を効果的に鎖延長するために用いることができる化合物は、たとえばグリコール及びポリアミンのような2または3官能性の試剤を包含する。加うるに、本発明の重合体は、ベンゾキサゾール、トリアジン、イソキサゾール、オキサジアゾール、シロキサン、ジ-またはトリ-ウレタン、ジ-イミド、シアヌレート及びジ-またはトリ-アミドを含む。各種のカップリング部分によつて結合させることができる。好適なカップリング部分はベンゾキサゾール、トリアジン、イソキサゾール、オキサジアゾール、

シロキサン及びシアモレートを含む。

上に記し且つ論じた通常の末端-キヤツピング及び鎖延長方法に加えて、カルボキシル末端基を備えた本発明の重合体は、たとえばナトリウム、カルシウム、マグネシウムまたは亜鉛の水酸化物あるいは酸化物のような金属塩基によつて処理することができる。金属イオンは鎖延長剤として働らくが、通常の延長剤とは異なり、この形態は熱的に可逆であり、かくしてアイオノマーとしての全般的な性質を有する。たとえば酸化第二水銀のような、ある種の金属酸化物は上記のアイオノマーに類似する様式で鎖延長するが、加熱すると、もはや熱的に可逆でない共有結合した連鎖を形成する(たとえば TiO_2 に対して1970年に許可された米国特許第3515701号参照)。金属水酸化物及び酸化物の中でも最も好適なものは酸化第二水銀である。

るバイレックス器という管中で反応させた。全体にわたつて厳密に無水の条件が認められた。混合物を6時間振とうすることによつて反応を確実に完了させた。過剰のフッ化セシウムを遠心分離によつて管の底部に集めた。透明な液体開始剤は、1ミリリットル当たり約4ミリモルの活性セシウムアルコキシドを含有した。

実施例 2

1官能性ポリヘキサフルオロプロピレンオキシドの調製

かい形の攪拌機、固体二酸化炭素で冷却した遠流炭酸器、ガス導入口及び熱電対挿入管を備えた完全にガラスで包まれた四ツ口丸底フラスコから成る重合器を用いた。全反応器を乾燥窒素雰囲気中で200℃で十分に乾燥したのち、組立てて高純度乾燥窒素のブランケットで乾燥を続けた。冷蔵としてメタノールを用いてネスラブリル80

本発明の特定の実施形態についての以下の実施例において、特にことわりがない限り、部及び百分率は重量によるものであり且つ温度は摂氏である。本来SI単位によらない測定は、SI単位に変換し且つ必要に応じて四捨五入してある。

実施例 1

1官能性開始剤の製造

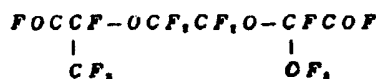
209gの、効果的に乾燥(米国特許第3660315号に記載の方法による)した高純度フッ化セシウムを、845の数平均分子量と約8の平均重合度を有するヘキサフルオロプロピレンオキシドのオリゴマーである過フッ素化酸フッ化物(米国特許第3412148号に記載されている方法に従つて製造)と反応させることによつて、1官能性開始剤溶液を調製した。フッ化セシウムと酸フッ化物は、水素化アルミニウムリチウムから新しく蒸留した8gのテトラグライムを含有す

低温度槽及び冷却装置から、冷蔵ジャケット中に送つた。室温における反応器を用い、実施例1におけるようにして調製した開始剤4mlを、注射器を用いて導入したのち、反応器を-30~-24℃の内部温度に冷却した。希釈として酸化ヘキサフルオロプロピレンを用いて冷粘開始剤溶液を希釈した。ヘキサフルオロプロピレンの添加速度は、全体で20gに対して1g/分であつた。緩慢な攪拌と共に、前記のような2段階(水酸化カリウム/水素化カルシウム)スクラッパー中で精製した、精製ヘキサフルオロプロピレンオキシドを、気体として半バッチ方式で、11ml/分の速度で20分間にわたつて、添加した。反応時間の間中、重合体、混合物は透明で且つ次第に粘度を高める様状に見えた。添加時間の終りに向つて、溶液は効果的な攪拌がきわめて困難となり、ヘキサフルオロプロピレンの追加によつて更に希釈す

る必要があつた。反応混合物を約 3 時間放置することによつて未反応のヘキサフルオロプロピレンオキシドを消費させた。反応器に 2.0 g のヘキサフルオロプロピレンを 1 g / 分の速度で加えた。反応混合物は粘度が下がり、透明に保たれ且つ有効な攪拌が可能であつた。ヘキサフルオロプロピレンオキシドの添加を 1.1 ml / 分の同じ速度で再開した。2.1 時間の終りに反応混合物は再びきわめて粘潤となり有効な攪拌がきわめて困難となつた。モノマーの導入を中止して、反応器を更に 3 時間放置して、残存ヘキサフルオロプロピレンオキシドとの完全な反応を確実にした。反応器を減圧としてヘキサフルオロプロピレン希釈剤を低温で除去した。大部分のヘキサフルオロプロピレンを除去したのち、反応器を徐々に室温まであたためた。きわめて粘潤で泡立っている重合体を、かき回し攪拌機でゆつくり攪拌して最後の痕跡の希

オキシドの重合

下記の変更を用いたほかは、実施例 2 にけると同様にして重合を行なつた：開始溶液は、窒素下で、7.50 g (0.0337 モル) のテトラフルイムを 2.11 g (0.0139 モル) の無水フッ化セシウムに加え、次いで 2.77 g (0.0065 モル) の式：



の化合物、すなわち、2, 2'-[(テトラフルオロエチレン)ジオキシ]ビス(テトラフルオロプロピオニルフルオリド)を加えることによつて調製した。この混合物を室温で 2.4 時間振とうしたのち、遠心分離して未反応のフッ化セシウムを除いた。次いで反応器に室温において 4.0 ml の溶液 (0.0027 モルの開始剤) を加えた。重合は下記の添加スケジュールを用いて、-32~-38

特開昭57-175185 (10)

度範囲で除去した。重合体は反応器の攪拌機の軸を登つてゆく傾向があつたが、重合体を更に加えると反応器中に再び沈下した。固かい重合体を融フッ化物末端基の保存のために無水の条件下に反応器から取出した。融フッ化物末端基についての定量的な赤外分析は約 50,000 の数平均分子量を示した。これは約 300 の数平均重合度に相当する。融フッ化物末端基分析の確認として、無水メタノールを用いる処理によつて重合体をメチルエステルに変化させた。メチルエステルについての定量的な赤外末端基分析もまた、50,000 の範囲の数平均分子量を示した。ヘキサフルオロプロピレンオキシドモノマー転化率は、モノマーの仕込みと単離した重合体の間の物質収支によつて示すように、100%であつた。

実施例 3

2 官能性開始剤によるヘキサフルオロプロピレン

にて行なつた：

添加時間 (時間)	ヘキサフルオ ロプロピレン 添加量 (g)	ヘキサフルオロ プロピレンオキ シド添加量 (g)
0.33	2.0	
2.00		1.23
0.33	2.0	
1.25		1.20
全体	4.0 g	2.43 g

重合体は実施例 2 と同様に後処理した。

0.104 dl / g の固有 (inherent) 粘度 (数平均重合度 = 260) を有する融フッ化物末端重合体 2.43 g を取得した。

実施例 4

2 官能性開始剤を用いて製造したポリヘキサフルオロプロピレンオキシドの水素処理-キヤツビ

ンフ

攪拌機、凝縮器及び真空吸引器を備えた三ツロフラスコに、実施例3において製造した34gの重合体、34mlのジエチレングリコール及びKOHペレット(85% KOH) 0.23gを含有する34mlの水を仕込んだ。この混合物を85℃で2.5時間攪拌して、硬いマシユマロ状の分散物を得た。175℃で8時間の攪拌後に、分離する2相が生成した。下方のフッ素化炭化水素相を70mlのCF₃Cl/CFCl₃を用いて希釈し、水、希HCl、次いで再び水で洗浄した。200°にかけ真空下の溶媒の除去は26.1gの水素末端-キャップした重合体を与えたが、その固有粘度は0.082 dl/g、膜浸透圧法による数平均分子量は43500(数平均重合度=260)であつた。

添加時間 (時間)	ヘキサフルオ ロプロピレン 添加量 (g)	ヘキサフルオロ プロピレンオキ シド添加量 (g)
0.23	7.0	
2.67		15.2
0.77	23.0	
8.25		47.0
0.50	15.0	
2.43		175.6
0.50	15.0	
0.0		65.1
0.9	26.0	
28.0		202.4
全体	86.9	505.9

重合体を実施例2にかけると同様に後処理した。0.162 dl/gのインヘレント粘度を有する505gの重合体を得た。水素末端キャップした、

実施例 5

2官能性開始剤によるヘキサフルオロプロピレン
オキシドの重合

下記の変更を行なうほかは実施例3にかけると同様にして重合を行なつた：開始剤溶液は、窒素下に、7.95g(7.8ml、0.0358モル)のテトラグライムを25.4g(0.0167モル)のフッ化セシウムに加え、次いで20.1g(17.6ml、0.0068モル)の実施例3において用いた開始剤を加えることによつて調製した。この混合物を室温で終夜攪拌したのち、30分間遠心分離して未反応のフッ化セシウムを除いた。次いで40mlの溶液(0.00386モルの開始剤)を室温で反応器に加えた。重合は下記モノマー添加スケジュールを用いて、-32~-34℃で行なつた。

重合体は実施例4にかけると同様にして製造したが、これは0.127 dl/gの固有粘度と72900の膜浸透圧数平均分子量(数平均重合度=445)を有していた。

実施例 6

ポリヘキサフルオロプロピレンオキシドのフッ素
末端キャッピング

2官能性フッ化末端基ポリヘキサフルオロプロピレンオキシドの加水分解によつて取得した、0.099 dl/gの固有粘度を有するカルボン酸末端基ポリヘキサフルオロプロピレンオキシド115gを、窒素下に室温において攪拌しながら100mlずつのエーテルで3回抽出して、存在するテトラグライムの大部分を除去した。次いで重合体を80℃/67Paで5時間加熱して、残留するジエテルエーテルを除いた。

84gの重合体を、初級装置中の110mlヘス

テロイ強とう管中で、25/75容量/容量F、
/N、混合物によつて1084 MPaに加圧し、
次いで1時間かけて徐々に140℃まで加熱した
のち、140℃で4時間保つことによつてフッ化
した。回収した75gの無色の生成物は、赤外に
よりカルボキシルの吸収を示さなかつた。FTIR
スペクトルにおいてC-Hの吸収は認められな
かつた。重合体の固有粘度は0.094 dl/gで、
同一のベース重合体から誘導した水素末端-キヤ
ップしたポリヘキサフルオロプロピレンオキシド
の固有粘度(0.090 dl/g)にきわめて類似
していた。膜浸透法による数平均分子量は84
300であつた。フッ素末端-キヤップした重合
体は低分子量ポリヘキサフルオロプロピレンオキ
シド合成潤滑剤のための効果的な粘度指数改良剤
であることが示された。

のカルシウムアイオノマー

0.16 g/dlの固有粘度を有する、2官能性
開始剤を用いて製造した40gの酸フッ化物末端
基ポリヘキサフルオロプロピレンオキシドを40
mlのフレオンB2フッ素化炭化水素液体(すなわ
ち、2H-テトラフルオロ-5-(トリフル
オロメチル)-3,6-ジオキサノン)中に溶解
し且つ70℃に加熱した。この溶液を6mlの水
中の0.30 g(過剰)のCa(OH)₂の溶液と共に
70℃で30分間攪拌し、次いで空室において
4時間攪拌した。フッ素化炭化水素の試料を水と
共に3回、フレオン113(すなわち、1,1,
2-トリクロロフルオロエタン)と共に3回、次
いでメタノールと共に3回、攪拌し、これらの洗
浄溶液をすべて廃棄した。沈殿した重合体を高真
空下に室温で overnight 乾燥した。キヤブ-O-シル
相法シリカと共に混合したのち、重合体をロール

実施例 7

2官能性ポリヘキサフルオロプロピレンオキシド とエチレングリコールとの反応

実施例5に於けるようにして製造した、フレオ
ンB3(フレオンB3は2H-ヘプタフルオ
ロ-5,8-ビス(トリフルオロメチル)-3,
6,9-トリオキサデカンである)液体中で
30℃において0.16 dl/gの固有粘度を有す
る酸フッ化物末端基ポリヘキサフルオロプロピ
レンオキシド2.48 gに対して、1.3 gのエチレ
ングリコールを加えた。この混合物を室温下に攪拌
して終夜放置した。次いで更に1.3 gのエチレ
ングリコールを加えた。混合物は24時間後にいく
らかエラストマー状になつた。重合体を気相法シ
リカと混合すると、これは弾性固体に変化した。

実施例 8

2官能性ポリヘキサフルオロプロピレンオキシド

機にかけて弾性のあるボール状とした。

重合体の大部分を、数ヶ月後に、Ca(OH)₂
溶液との長時間の接触後に、水、アセトン、フレ
オン113及びメタノールによる洗浄によつて単
離した。沈殿した重合体を減圧下に85℃で終夜
乾燥して、ゴム状の重合体を取得し、それを弾性
のエラストマー状のフィルムにプレスした。

実施例 9

ポリヘキサフルオロプロピレンオキシドのエチレ ンジアミンによる連鎖延長

0.17 dl/gの固有粘度を有する、2官能
性^{*}酸フッ化物末端基ポリヘキサフルオロプロピ
レンオキシド2.54 gに対して0.11 g(過剰)
のエチレンジアミンを室温下に加えた。この混合
物を室温で攪拌したのち、密閉容器中で178時
間放置した。この時点で重合体は黄色に変化し且
つ固有粘度は0.22 dl/gに上昇した。終夜放

減速に直前体は硬くゴム状となった。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・
 アンド・カンパニー

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉

外 1 名